

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-174883

(43)Date of publication of application : 30.06.1998

51)Int.Cl.

B01J 35/02
A61L 2/02
B01D 53/86
B01J 21/06
B01J 37/02
C02F 1/58
C02F 1/72
C23C 28/04
C25D 11/04
C25D 11/18

21)Application number : 08-353954

(71)Applicant : SUMITOMO LIGHT METAL IND LTD

22)Date of filing : 18.12.1996

(72)Inventor : USAMI TSUTOMU

54) ALUMINUM MATERIAL HAVING PHOTOCATALYTIC FUNCTION AND ITS PRODUCTION

57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce an aluminum material having a photocatalytic function excellent in weather resistance by forming a porous aluminum oxide film on the surface of the aluminum material and fixing a semiconductor composition provided with the photocatalytic function on the film.

SOLUTION: At the time of producing the aluminum material having the photocatalytic function, after forming an anodically oxidized film on the surface of the aluminum material by subjecting the aluminum material to an anodically oxidizing treatment in an acid soln. such as sulfuric acid, oxalic acid and phosphoric acid, the material is washed and immersed in a soln. in which titanium oxide particles are suspended to adsorb the titanium oxide on the porous anodically oxidized film. At this time, after forming the anodically oxidized film, the anodically oxidized film is colored by an electrolytic coloring method or dyeing method, then the titanium oxide may be adsorbed in order to increase a designing property of the aluminum material. As for the other semiconductor composition other than the titanium oxide, the soln. in which these composition are suspended is formed, and the aluminum material on which the porous anodically oxidized film is formed may be immersed in this soln..

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-174883

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月30日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
B 0 1 J 35/02		B 0 1 J 35/02 J
A 6 1 L 2/02		A 6 1 L 2/02 Z
B 0 1 D 53/86		B 0 1 J 21/06 Z A B A
B 0 1 J 21/06	Z A B	37/02 3 0 1 J
37/02	3 0 1	C 0 2 F 1/58 A

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-353954

(22) 出願日 平成 8 年 (1996) 12 月 18 日

(71) 出願人 000002277

住友軽金属工業株式会社

東京都港区新橋 5 丁目 11 番 3 号

(72) 発明者 宇佐見 勉

東京都港区新橋 5 丁目 11 番 3 号 住友軽金属工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 福田 保夫 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 光触媒機能を有するアルミニウム材およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 酸化チタンなど光触媒作用をそなえた半導体組成物の密着性が良好で、耐候性にも優れ、大気環境中の窒素酸化物や硫黄酸化物、水中の有機塩素化合物などの汚染物質の除去に使用できる光触媒機能を有するアルミニウム材が提供される。

【解決手段】 表面に多孔質酸化アルミニウム皮膜が形成され、該多孔酸化アルミニウム皮膜に酸化チタンなどの半導体組成物が固定しているアルミニウム材。多孔酸化アルミニウム皮膜としては、陽極酸化皮膜およびペーマイト皮膜が好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 表面に多孔質酸化アルミニウム皮膜が形成され、該多孔質酸化アルミニウム皮膜に光触媒作用をそなえた半導体組成物が固定していることを特徴とする光触媒機能を有するアルミニウム材。

【請求項 2】 表面に多孔質酸化アルミニウム皮膜が形成され、該多孔質酸化アルミニウム皮膜に酸化チタンが固定していることを特徴とする光触媒機能を有するアルミニウム材。

【請求項 3】 多孔質酸化アルミニウム皮膜が多孔質陽極酸化皮膜であることを特徴とする請求項 1～2 記載の光触媒機能を有するアルミニウム材。

【請求項 4】 多孔質陽極酸化皮膜の厚みが 0. 1～5 0 μm であることを特徴とする請求項 3 記載の光触媒機能を有するアルミニウム材。

【請求項 5】 多孔質酸化アルミニウム皮膜が多孔質ペーマイト皮膜であることを特徴とする請求項 1～2 記載の光触媒機能を有するアルミニウム材。

【請求項 6】 多孔質ペーマイト皮膜の厚みが 0. 1～5 0 μm であることを特徴とする請求項 5 記載の光触媒機能を有するアルミニウム材。

【請求項 7】 アルミニウム材の表面に多孔質酸化アルミニウム皮膜を形成し、該多孔質酸化アルミニウム皮膜に光触媒作用をそなえた半導体組成物を吸着させることを特徴とする光触媒機能を有するアルミニウム材の製造方法。

【請求項 8】 アルミニウム材の表面に多孔質酸化アルミニウム皮膜を形成し、該多孔質酸化アルミニウム皮膜に酸化チタンゾルを化学吸着させることを特徴とする光触媒機能を有するアルミニウム材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光触媒機能を有するアルミニウム材（アルミニウム合金材を含む。以下同じ）、詳しくは、表面に光触媒作用をそなえた半導体組成物、とくに酸化チタンを固定（被覆）して、これら組成物の光触媒作用を利用して大気環境中あるいは水中の有害、汚染物質を除去するための光触媒機能を有するアルミニウム材およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】酸化チタンなどの半導体は、400nm 以下の波長の紫外線の照射を受けた場合、光触媒作用を有し、殺菌、脱臭、汚染物質の分解などの機能を発揮することが知られている。酸化チタンを例として先行技術を説明すると、酸化チタンからなる光触媒皮膜を形成して種々の用途に供するために、基材に酸化チタンを固定する方法が数多く提案されているが、アルミニウム基材に適用する場合には、いずれの方法にも問題点がある。

【0003】例えば、粉末酸化チタンを無機系結合剤あるいは有機系結合剤により基材に固定する方法がある。

（特開平5-253544号公報、特開平7-60132 号公報、特開平7-171408号公報、特開平7-265714号公報、特開平7-316342号公報、特開平7-232080号公報）しかしながら、無機系結合剤で固定する方法においては、無機系結合剤の多くは水に溶解または懸濁させた状態で使用するため、水をはじいたりする基材には適用できず、また、基材の種類によっては結合剤自体の密着性が著しく劣り結合剤としての役割を果たさなくなる。

【0004】有機結合剤による方法では、400nmの波長の紫外線を照射した場合、励起状態にある酸化チタンと接触している有機系結合剤は分解し、短期間で結合剤としての機能を失うという難点がある。

【0005】基材表面に酸化チタンを溶射する方法（特開平3-8448号公報、特開平6-210170号公報）、酸化チタン粒子の懸濁液（酸化チタンゾル）を基材に塗布し、焼成して固着させる方法（特開平6-293519号公報、特開平6-205977号公報、特開平7-155598号公報）も提案されているが、溶射法では1 μm 以下の薄膜を形成するのが難しく、基材の種類によっては、基材表面の意匠性を損なう場合もある。

【0006】酸化チタンゾルを用いる方法においては、酸化チタンの厚みが大きくなり基材への密着耐久性が劣る傾向があり、また基材の意匠性も損なわれる。とくに、焼成温度が低い場合には基材との密着性がわるく、焼成温度が高い場合には、アルミニウム材料のように比較的低い温度で軟化する材料には適用し難い。

【0007】CVD法、スパッタリング法、電子ビーム蒸着法などの気相法により酸化チタンを固定する方法も提案されているが、これらの方法においては設備が大規模となるため、製造コストが高くなり、また酸化チタンの付き回りもわるいため、単純な形状の基材にしか使用できないという問題点がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、アルミニウム基材上に、光触媒作用をそなえた半導体組成物、とくに酸化チタンを被覆する場合における上記問題点を解消するためになされたものであり、その目的は、アルミニウム基材上に酸化チタンが密着性良く固定してなり、且つ耐候性にも優れた光触媒機能を有するアルミニウム材およびその製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するための本発明による光触媒機能を有するアルミニウム材は、表面に多孔質酸化アルミニウム皮膜が形成され、該多孔質酸化アルミニウム皮膜に光触媒作用をそなえた半導体組成物が固定していること、および表面に多孔質酸化アルミニウム皮膜が形成され、該多孔質酸化アルミニウム皮膜に酸化チタンが固定していることを構成上の基本的特徴とし、多孔質酸化アルミニウム皮膜が多孔質陽極酸化皮膜であること、および多孔質陽極酸化皮膜の厚

みが0.1~50 μ mであることを第3、第4の特徴とする。

【0010】また、多孔質酸化アルミニウム皮膜が多孔質ペーマイト皮膜であること、および多孔質ペーマイト皮膜の厚みが0.1~5 μ mであることを第5および第6の特徴とする。

【0011】本発明による光触媒機能を有するアルミニウム材の製造方法は、アルミニウム材の表面に多孔質酸化アルミニウム皮膜を形成し、該多孔質酸化アルミニウム皮膜に光触媒作用をそなえた半導体組成物を吸着させること、およびアルミニウム材の表面に多孔質酸化アルミニウム皮膜を形成し、該多孔質酸化アルミニウム皮膜に酸化チタンゾルを化学吸着させることを特徴とする。

【0012】本発明において、アルミニウム材表面の多孔質酸化アルミニウム皮膜は、アルミニウム材の表面を陽極酸化処理、またはペーマイト処理することにより形成するのが好ましく、アルミニウム材の表面積を増大して酸化チタンなど半導体組成物の吸着量を大きくすることができる。酸化チタンなどの固定のために、多孔質陽極酸化皮膜の厚みは0.1~50 μ mの範囲が好ましく、多孔質ペーマイト皮膜の厚みは0.1~5 μ mの範囲が好ましい。

【0013】多孔質陽極酸化皮膜の厚みが0.1 μ m未満では、耐食性が劣り、十分に多孔質にならないため光触媒の吸着量が不十分となり易い。50 μ mを越えると、皮膜に割れが生じ易くなり、光触媒能も飽和に達する。また処理時間も長くなり好ましくない。多孔質陽極酸化皮膜のさらに好ましい厚みの範囲は3~20 μ mである。

【0014】多孔質ペーマイト皮膜の厚みが0.1 μ m未満では、耐食性が劣り、十分に多孔質にならないため光触媒能が不十分となり易い。皮膜の厚みが5 μ mを越えると、皮膜が剥離し易くなり、光触媒機能も飽和に達する。また処理時間も長くなり好ましくない。多孔質ペーマイト皮膜のさらに好ましい厚み範囲は0.1~3 μ mである。

【0015】本発明においては、光触媒作用をそなえた半導体組成物であれば、いずれも使用可能であり、例えば特開平6-170360号公報に開示されているような公知のSrTiO₃、ZnO、CdS、SnO₂、RuO₂、Cs、Sb、InAs、InSb、GaAsやTiO₂などを挙げることができるが、とくにTiO₂が好適に使用される。使用する半導体粒子の粒径は、1~100nm、好ましくは5~20nmが適当である。粒径が1nm未満では量子サイズ効果によりバンドギャップが大きくなり短波長光でないと光触媒機能が得られないという問題がある。また、粒径が小さ過ぎると取扱いが困難となり分散性も低下する。取扱性の点からは5nm以上の粒径のものが好ましい。一方、100nmを越えると、多孔質酸化アルミニウム皮膜への吸着性がわるくな

るとともに密着性も低下する。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明による光触媒機能を有するアルミニウム材の製造方法における好ましい実施態様は、アルミニウム材を、硫酸、シュウ酸、リン酸またはこれらの酸を2種以上混合した酸溶液中で陽極酸化処理して、アルミニウム材の表面に陽極酸化皮膜を形成した後、十分に水洗し、酸化チタン粒子を懸濁した溶液（酸化チタンゾル）中に浸漬して、多孔質の陽極酸化皮膜に酸化チタンを吸着させる。アルミニウム材の意匠性を高めるために、陽極酸化皮膜を形成した後、電解着色法あるいは染色法により陽極酸化皮膜を着色し、ついで酸化チタンを吸着させることもできる。酸化チタン以外の他の上記半導体組成物についても、これらの組成物を懸濁した溶液とし、この溶液中に多孔質の陽極酸化皮膜を形成したアルミニウム材を浸漬する。

【0017】他の好ましい実施態様は、アルミニウム材にペーマイト皮膜を形成した後、酸化チタンを懸濁した溶液中に浸漬して、ペーマイト皮膜に酸化チタンを吸着させる方法である。ペーマイト皮膜は、鱗片状あるいは針状の結晶からなり、アルミニウム材の表面積を大きくして酸化チタンの吸着量を増大させる。

【0018】アルミニウム材へのペーマイト皮膜の形成は、高温脱イオン水への浸漬、トリエタノールアミンを代表とするアミンを添加した脱イオン水への浸漬、加熱水蒸気中に暴露するなどの方法により行われる。本発明によれば、酸化チタンゾルなど半導体組成物のゾルが多孔質酸化アルミニウムの表面に単分子または数分子層の厚みで化学吸着され、優れた密着性が与えられるものと推測される。

【0019】

【実施例】以下、本発明の実施例を比較例と対比して説明する。

実施例

アルミニウム合金A6063押出材から、寸法100mm×100mm×厚さ1mmの試験材を採取し、45℃で、10%水酸化ナトリウム水溶液中に3分間浸漬してエッチング処理した後、水洗した。ついで20℃で、10%硝酸溶液中に3分間浸漬して中和処理した後、水洗、乾燥した。各試験材は上記の前処理を行った後、以下の方法で処理された。

【0020】実施例1

20℃で、15%硫酸水溶液中において、試験材を陽極として、1.5A/dm²の電流密度で30分間直流電解し、試験材の表面に約12 μ mの陽極酸化皮膜を形成した。つぎに陽極酸化処理した試験材を酸性の酸化チタン懸濁液（石原産業（株）製STS-01）中に、20℃で、3分間浸漬し、イオン交換水で水洗した後、150℃の温度で加熱乾燥した。

【0021】比較例1

10

20

30

40

50

実施例 1 と同様の条件で陽極酸化処理を行って、試験材の表面に陽極酸化皮膜を形成した。

【 0022 】 比較例 2

実施例 1 と同様の条件で陽極酸化処理を行って、試験材の表面に陽極酸化皮膜を形成した後、実施例 1 の酸化チタン懸濁液を浸漬塗布し、150℃で加熱乾燥することにより、酸化チタンを固着したものを作製した。

【 0023 】 実施例 2

20℃で、15%硫酸水溶液中において、試験材を陽極として、1.5A/dm² の電流密度で30分間直流電解し、試験材の表面に約12μm の陽極酸化皮膜を形成した。つぎに陽極酸化処理した試験材を、硫酸ニッケル・6水和物50g/l、ホウ酸30g/l の25℃の水溶液に浸漬し、交流電解(60Hz、14V(実効電圧))を7分間行い、ブロンズ色に着色した。着色した試験材を、弱アルカリ性の酸化チタン懸濁液(多木化学(株)製タイノックA-6)中に、20℃で、1分間浸漬し、イオン交換水で水洗した後、100℃の温度で加熱乾燥した。

【 0024 】 実施例 3

20℃で、18%リン酸水溶液中において、試験材を陽極として、90V で、35分間直流電解し、試験材の表面に約7μm の陽極酸化皮膜を形成した。つぎに陽極酸化処理した試験材を弱アルカリ性の酸化チタン懸濁液(田中転写(株)製T O ソル)中に、20℃で1分間浸漬し、イオン交換水で水洗した後、250℃の温度で加熱乾燥した。

【 0025 】 比較例 3

前記前処理のみを行った試験材を、酸性の酸化チタン懸濁液(石原産業(株)製STS-01)中に、20℃で、3分間浸漬し、イオン交換水で水洗した後、150℃の温度で加熱乾燥した。

【 0026 】 比較例 4

20℃で、15%硫酸水溶液中において、試験材を陽極として、20V で3分間直流電解して、約0.05μm 厚さの陽極酸化皮膜を形成した。つぎに陽極酸化処理した試験材を弱アルカリ性の酸化チタン懸濁液(多木化学(株)製タイノックA-6)中に、20℃で、1分間浸漬し、イオン交換水で水洗した後、100℃の温度で加熱乾燥した。

【 0027 】 比較例 5

20℃で、18%リン酸水溶液中において、試験材を陽極として、20V で3分間直流電解して、約0.05μm 厚さの陽極酸化皮膜を形成した。つぎに陽極酸化処理した試験材を弱アルカリ性の酸化チタン懸濁液(田中転写(株)製T O ソル)中に、20℃で、1分間浸漬し、イオン交換水で水洗した後、250℃の温度で加熱乾燥した。

【 0028 】 上記の実施例 1～3、比較例 1～5 で作製した試験材を、容量8l の容器に入れ、4l の空気を真空ポンプにより脱気した後、80ppm の一酸化窒素標準

ガスを注入した。(注：容器中の一酸化窒素濃度は40ppm) つぎに、各試験材の表面で紫外線強度が1mW/cm² になるようにブラックライトブルー蛍光灯の光を30分間照射した後、各容器中の一酸化窒素濃度を検知管(ガステック社製11L)で測定した。また、実施例 1～3、比較例 2～5 の試験材については、サンシャインカーボンアーク式耐候試験機中で、各試験材を250時間照射した後、上記と同様の方法で一酸化窒素濃度を測定した。結果を表1に示す。

【 0029 】

【表1】

試験材	一酸化窒素(ppm)	耐候試験後の一酸化窒素(ppm)
実施例 1	19	20
実施例 2	13	15
実施例 3	6	8
比較例 1	35	37
比較例 2	20	注 1
比較例 3	30	35
比較例 4	25	30
比較例 5	38	40

《表注》注1：耐候性(耐久性)がきわめて劣り、実用化不可

【 0030 】 表1に示すように、本発明に従い、実施例 1～3により作製された試験材は、いずれも一酸化窒素を酸化して除去する効果大きい。これに対して、酸化チタンを吸着させない比較例 1 の試験材は一酸化窒素の除去効果がほとんどなく、酸化チタゾルを塗布、焼成した比較例 2 の試験材は耐久性がきわめて劣るため実用化が無理と判断され、前処理のみで陽極酸化皮膜を形成しない比較例 3 の試験材は、酸化チタンの吸着量が少ないため、一酸化窒素の除去効果が少なく且つ耐久性も劣っている。比較例 4、5 の試験材は、多孔質陽極酸化皮膜の厚みが薄過ぎるため耐食性が劣り、また酸化チタンの吸着量が少ないため一酸化窒素の除去効果が少ない。

【 0031 】 実施例 4

アルミニウム合金A6063押出材から、寸法100mm×100mm×厚さ1mmの試験材を採取し、45℃で、10%水酸化ナトリウム水溶液に3分間浸漬してエッチング処理した後、水洗した。ついで20℃で、10%硝酸溶液に3分間浸漬して中和処理した後、水洗、乾燥した。各試験材は上記の前処理を行った後、以下の方法で処理された。

【 0032 】 98℃の脱イオン水中に10分間浸漬し、約2μm のペーマイト皮膜を形成した。ついで、ペーマイト処理した試験材を、弱アルカリ性の酸化チタン懸濁

10

20

30

40

50

液（多木化学（株）製タイノック A-6）中に、20℃で、1分間浸漬し、イオン交換水で水洗した後、200℃の温度で加熱乾燥した。

【0033】実施例5

実施例4と同一の前処理を行った試験材を、95℃の0.5%トリエタノールアミン水溶液中に15分間浸漬し、約3μmのペーマイト皮膜を形成した。ついで、ペーマイト処理した試験材を、弱アルカリ性の酸化チタン懸濁液（田中転写（株）製TOソル）中に、20℃で、1分間浸漬し、イオン交換水で水洗した後、250℃の10温度で加熱乾燥した。

【0034】実施例4～5で作製された試験材について、実施例1と同一の方法に従って、一酸化窒素の除去効果を評価した。その結果、検出された一酸化窒素濃度

は、実施例4の試験材については5ppm、実施例5の試験材については10ppmであり、いずれも優れた一酸化窒素の酸化、除去効果をそなえていた。耐候試験後の一酸化窒素の酸化、除去効果もほとんど低下しなかった。

【0035】

【発明の効果】本発明によれば、耐久性に優れた光触媒機能を有するアルミニウム材が提供される。当該アルミニウム材は、大気環境中の窒素酸化物や硫酸酸化物、水中の有機塩素化合物などの汚染物質の除去に有用な浄化材として有用である。本発明による酸化チタン固定のための下地は、アルミニウム材に通常形成される陽極酸化皮膜、ペーマイト皮膜であるから、現状の表面処理設備の僅かな改造により対処することが可能となる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁴

識別記号

F I

C 0 2 F 1/58

C 0 2 F 1/72

1 0 1

1/72

1 0 1

C 2 3 C 28/04

C 2 3 C 28/04

C 2 5 D 11/04

3 0 2

C 2 5 D 11/04

3 0 2

11/18

3 0 8

11/18

3 0 8

B 0 1 D 53/36

J